PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01D 53/46, 53/02, C07F 1/02, 5/02, B01J 20/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/05944

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01414

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1996 (30.07.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 28 783.5 4. August 1995 (04.08.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: IFN GMBH [DE/DE]; Werkstrasse 1, D-04564 Böhlen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BACH, Grete [DE/DE]; Wangerooger Weg 13, D-04157 Leipzig (DE). KÖTTER, Gudrun [DE/DE]; Jahnstrasse 30, D-04654 Böhlen (DE). DIMITRIEVA, Sinaida Tichonova [RU/RU]; ul. Koroljova, 8/18, Tomsk, 634055 (RU).

(74) Anwalt: AUERBACH, Bettina; Südstrasse 11, D-08066 Zwickau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: OXYGEN SORBENT AND PROCESS FOR PRODUCING IT

(54) Bezeichnung: SORBENT FÜR SAUERSTOFF UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to sorbents capable of removing oxygen and other impurities from technical gases. The aim of the invention is to find sorbents which, by comparison with prior art sorbents like molar filters, metals and metal oxides or active charcoal, have considerably higher retaining capacities for trace impurities, are simple to produce and the sorption capacity of which can easily be adapted for various purposes. This aim can be achieved by the use as sorbents of lithium and boron-containing co-ordination complexes, suitable examples of which are especially those of the types $Li[B(OX)_4]$ (lithium borates) and $Li[BX_4]$ (lithium boranes), where X = n- and/or iso-CH_3-C_8H_{17} or C_6H_5, and $Li[BF_4]$ or mixtures of said complexes. Said complexes are produced in a solid-phase reaction at 45 - 50 °C and may be used as individual compounds or as mixtures of any individual compounds of said structure in any combination. Heat treatment at temperatures < 120 °C and pressures of 0.05-0.03 Pa increases the adsorption capacity. When used up, the sorbents can be generated by heating to 250 °C at normal pressure or to 150-180 °C and pressures of 0.02-0.05 Pa and re-used for gas purification.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Sorbenten, welche in der Lage sind, Sauerstoff und andere Verunreinigungen aus technischen Gasen zu entfernen. Das Ziel der Erfindung ist das Auffinden von Sorbenten, welche im Vergleich zu bekannten Sorbenten wie Molsieben, Metallen und Metalloxide oder Aktivkohle über beträchtlich höhere Aufnahmekapazitäten für Spurenverunreinigung verfügen, die einfach herzustellen sind und deren Sorptionskapazität leicht verschiedenen Anwendungszwecken angepaßt werden kann. Die Aufgabe kann dadurch gelöst werden, daß man als Sorbenten lithium- und borhaltige Koordinationskomplexe einsetzt, wobei insbesondere Komplexe des Types $Li[B(OX)_4]$ (Lithiumborate) und $Li[BX_4]$ (Lithiumborane) mit X = n- und/oder iso- CH_3-C_8H_{17} oder C_6H_5 und $Li[BF_4]$ oder Gemische aus diesen Komplexen geeignet sind. Die genannten Komplexe werden in einer Festphasenreaktion bei 45 - 50 °C hergestellt und können als individuelle Verbindungen oder als Gemische beliebiger individueller Verbindungen der genannten Struktur in beliebiger Zusammensetzung verwendet werden. Durch Thermobehandlung bei Temperaturen < 120 °C bei Drücken von 0,05 - 0,03 Pa erhöht sich die Adsorptionskapazität. Durch Erhitzen gebrauchter Sorbenten auf 250 °C unter Normaldruck oder auf 150 - 180 °C bei Drücken von 0,02 - 0,05 Pa können die Sorbenten regeneriert und wieder zur Gasreinigung eingesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien
AT	Österreich
AU	Australien
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentrale Afrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CS	Tschechoslowakei
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabon
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenya
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LK	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SG	Singapur
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Swasiland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam

Sorbent für Sauerstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Sorbenten für Sauerstoff auf der Basis einer neuen, bisher nicht für diese Anwendung eingesetzten Stoffklasse und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, das sich von den klassischen Syntheseverfahren dieser Stoffklasse unterscheidet. Die Sorbenten sind als Adsorbens zur Reinigung von Inertgas geeignet und können nach dem Gebrauch wieder regeneriert werden.

Zur Entfernung von Sauerstoff aus Gasgemischen benutzt man im wesentlichen zwei Methoden. Eine bereits sehr lange bekannte und verwendete Methode beruht auf der Anwendung von Metallen und Metalloxiden, welche den aus einem Gasgemisch zu beseitigenden Sauerstoff chemisch binden. Hierfür können sehr unterschiedliche Metalle eingesetzt werden, wobei Metalle und Metalloxide in der Regel auf Trägermaterialien aufgebracht werden.

Bekannt ist z.B. die Anwendung von fein verteiltem Kupfer und von Kupferoxid (DE 1 106 293, DE 1 544 007, DE 2 102 039), von Nickel (DD 224 229) und Nickeloxid (DE 1 217 348) sowie von Manganoxid (DE 1 667 129). Oxidische metallhaltige Reinigungsmassen müssen aber vor ihrer Anwendung im Wasserstoffstrom bei hohen Temperaturen aktiviert werden. Auch bei direkter Anwendung von Metallen wie Titan (DE 2 553 554), Chrom (DE 1 657 129) oder Gettern aus Metallegierungen (DE 3 926 015) werden hohe Temperaturen von bis zu 1000°C zur effektiven Reinigung benötigt, und bei allen genannten Verfahren ist eine Reduzierung der Fremdgase unter 1 ppm nicht möglich, was den Reinheitsanforderungen an Reinstgase für viele Anwendungsgebiete nicht entspricht.

Auch der Einsatz von Aktivkohle, wie in DE 3 825 725 beschrieben, oder von Molsiebkoksen (DE 3 433 058, DD 133 195) führt nicht zu höheren Reinigungsgraden. Schließlich sind Molekularsiebe häufig vorgeschlagen worden (DE 3 632 995, DE 2 400 492), um Sauerstoff und andere gasförmige Verunreinigungen aus Edel- und Inertgasen zu beseitigen. Molsiebe beseitigen aber in der Regel nur solche Verunreinigungen, die dem jeweiligen Porenvolumen des Zeoliths entsprechen. Mehrfachverunreinigungen können deshalb nur unter Einsatz verschiedener Molsiebe oder anderer Sorbenten beseitigt werden, deren Herstellung aufwendig und teuer ist und eine komplizierte Reinigungstechnologie erforderlich macht. Auch ist die Aufnahmekapazität solcher metallischer oder oxidischer Sorbenten nicht sehr hoch, so daß in kurzen Zeiträumen sich eine Regeneration erforderlich macht. Ein grundlegender Nachteil von Molsiebsorbenten besteht außerdem darin, daß es nur unter hohem Aufwand möglich ist, Spurenverunreinigungen unter 1 ppm zu beseitigen.

In US 42 38 464 und US 48 67 956 wurden Lithium-Borkomplexe beschrieben, die zur Adsorption von Kohlendioxid geeignet sein sollen. Sie bestehen ausschließlich aus B, Lithium (oder einem anderen Alkali- oder Erdalkalimetall) und Sauerstoff und sind für den Einsatz in Lebensrettungssystemen vorgesehen. Sie basieren auf dem Prinzip, daß die in die Struktur des Lithium-Bor-Komplexes als Hydroxide, Oxide, Peroxide, Superoxide oder Ozonide eingebauten, bewußt hohen Mengen von bis zu 30 % Sauerstoff bei Bedarf gegen CO_2 ausgetauscht werden, wobei Sauerstoff freigesetzt wird. Für die Gasreinigung sind diese Systeme, die nur unter extremen Reaktionsbedingungen unter Anwendung von Ultrahovchvakuum hergestellt und angewendet werden können und die außerdem sehr instabil sind, nicht geeignet und auch nicht vorgesehen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Sorbenten zu finden, welche die Nachteile der bekannten Sorptionsverfahren überwinden, über eine im Vergleich zu bekannten Sorbenten beträchtlich höhere Aufnahmekapazität für Spurenverunreinigungen verfügen, die einfach herzustellen und anzuwenden sind und deren Sorptionskapazität leicht verschiedenen Anwendungszwecken angepaßt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man als Sorbenten lithium- und borhaltige Koordinationskomplexe einsetzt, eine Stoffklasse, die zwar schon seit langem bekannt ist (Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Organischen Chemie, 91.-100. Auflage, Berlin, New York 1985, S. 834/835), bisher aber nicht für die Entfernung gasförmiger Spurenverunreinigungen aus Inertgasen verwendet wurde. Die neue Sorbentklasse weist überraschend hervorragende Anwendungseigenschaften auf und übertrifft die Sorptionskennziffern bekannter Sorbentsysteme bei weitem . Als besonders geeignet für den beschriebenen Anwendungszweck haben sich Komplexe der allgemeinen Formel $Li[B(OX)_4]$ (Lithiumborate) und $Li[BX_4]$ (Lithiumborane) erwiesen. X kann ein Alkylsubstituent mit Normal- oder mit Isostruktur sein, aber auch ein Arylrest. Koordinationskomplexe der angegebenen Struktur, in denen X ein Arylrest ist, zeigen überraschend höhere Aufnahmekapazitäten für Verunreinigungen als Komplexe, in denen X Alkylsubstituenten sind. Bei Komplexen mit Alkylsubstituenten nimmt mit steigender Kettenlänge die Sorptionskapazität ab und bleibt bei Alkylsubstituenten mit C-Zahlen > 8 konstant. Die Verwendung von Sorbentkomplexen mit Alkylsubstituenten > C_8H_{17} ist deshalb nicht zweckmäßig. Jedoch liegt die Sorptionskapazität selbst für solche Komplexe noch beträchtlich über den Werten, die mit bekannten Sorbenten, z.B. mit Molsieben, erreicht werden.

Die Koordinationskomplexe der allgemeinen Formeln $Li[B(OX)_4]$ und $Li[BX_4]$ können sowohl als individuelle Verbindungen als auch als Gemische von Verbindungen beider Komplextypen mit jeweils gleichen oder mit unterschiedlichen Substituenten X eingesetzt werden, wobei die Gemischzusammensetzung beliebig gewählt werden kann, ohne daß die Sorptionsfähigkeit sich verschlechtert. Überraschend wurde weiter gefunden, daß eine besonders hohe Adsorptionsfähigkeit erreicht wird, wenn Komplexe entweder des Types $Li[B(OX)_4]$ oder des Types $Li[BX_4]$ oder Gemische beider Komplextypen in beliebiger Zusammensetzung verwendet werden, in denen anstelle von Komplexkomponenten mit nur einem einzelnen definierten Stubstituenten X Gemische von Verbindungen mit mehreren unterschiedlichen homologen Alkyl- und/oder Arylsubstituenten eingesetzt werden. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wie auch die Adsorptionskapazität erhöht sich in diesem Falle drastisch im Vergleich zum Einsatz individueller Komplexe mit nur einem definierten Substituenten X. Der Einsatz solcher Komplexgemische hat außerdem den Vorteil, daß für die Synthese der Komplexe keine reinen, individuellen Ausgangsverbindungen benötigt werden, welche sehr teuer sind, sondern daß technische Fraktionen eingesetzt werden können, die leichter zugänglich sind und häufig sogar als bisher nicht genutzte Vor- oder Nachlauf-Fraktionen technischer Produktionsverfahren preiswert zu haben sind.

Für die Herstellung der Sorbenten wurde ein völlig neues Syntheseverfahren gefunden, welches gegenüber den klassischen Herstellungsmethoden viele Vorteile aufweist. So kann bei Anwendung der neuen Herstellungsmethode der Aufwand bei der Herstellung der Sorbentkomplexe drastisch gesenkt werden indem die Synthese des Boratkomplexes $Li[B(OX)_4]$ aus den Ausgangskomponenten $[B(OX)_3]$ und Li(OX) bzw. die Synthese des Borankomplexes $Li[BX_4]$ aus den Ausgangskomponenten BX_3 und LiX ohne Verwendung von Lösungsmitteln in einer Festphasenreaktion in Inertgasatmosphäre vorgenommen wird. Die Umsetzung kann mit oder ohne Durchmischung durchgeführt werden, die Reaktionstemperatur darf dabei 45 - 50 °C nicht überschreiten.

Diese Art der Reaktionsführung ist neu. Sie hat gegenüber herkömmlichen Synthesevarianten viele Vorteile. Besonders vorteilhaft ist es, daß der aufwendige und unangenehme Umgang mit brennbaren Lösungsmitteln nicht erforderlich ist, daß deren energieintensives Abdampfen unter Vakuum entfällt, wodurch gegenüber herkömmlichen Synthesemethoden mehrere Prozeßstufen eingespart werden können.
Eine Erhöhung der Adsorptionskapazität der Komplexe $Li[B(OX)_4]$ und $Li[BX_4]$ erreicht man, wenn man die Komplexe vor der Anwendung als Sorbent 1 - 1,5 h bei Temperaturen < 120 °C im Vakuum bei 0,5 - 0,03 Pa erhitzt.

Neben den Komplexen des Types $Li[B(OX)_4]$ und $Li[BX_4]$ kann auch ein Lithium-Bor-Komplex mit Fluorsubstituenten ($Li[BF_4]$) als Sorbent zur Adsorption von Spurenverunreinigungen eingesetzt werden. Er besitzt eine noch größere Aufnahmekapazität als die Lithiumborat- und Lithiumborankomplexe.

Die Sorptionsgeschwindigkeit und die Sorptionskapazität der beschriebenen Komplexe wachsen in der Reihenfolge

$$Li[B(OX)_4] < Li[BX_4] < Li[BF_4].$$

Alle genannten Sorbenten lassen sich leicht regenerieren, indem man sie auf 250 °C erhitzt. Führt man die Thermodesorption im Vakuum bei 0,02 - 0,05 Pa aus, läßt sich die Desorptionstemperatur auf 150 - 180 °C absenken. Die Lithiumborat- und Lithiumborankomplexe behalten ihre Adsorptionsfähigkeit über 12 - 15 Nutzungs-/Regenerationszyklen. $Li[BF_4]$ weist eine praktisch unbegrenzte Nutzungsdauer auf und erreicht ohne jegliche thermische Voraktivierung eine hohe Adsorptionsfähigkeit.

Die erfindungsgemäße neue Sorbentklasse weist gegenüber bekannten Sorbenten stark verbesserte Adsorptionseigenschaften aus. Ihre Sorptionskapazität und die Sorptionsgeschwindigkeit sind wesentlich höher, so daß Spurenverunreinigungen rasch und in großer Reinigungstiefe aus Gasen entfernt werden können. Ein weiterer Vorteil der neuen Sorbentklasse besteht in der einfachen Herstellungs- und Regenerierungstechnologie. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber bekannten Sorbenten besteht außerdem in der Möglichkeit, durch Anwendung von Komplexgemischen die Eigenschaften des Sorbenten auf spezifische Anwendungsfälle zuzuschneiden.

Die erfindungsgemäßen Sorbenten und ihre Herstellungsmethoden sollen nachfolgend anhand von Beispielen beschrieben werden.

Beispiel 1. Synthese von Lithiumtetramethylborat

In einen Glaskolben oder eine Reibschale wurden 1,52 g (0,04 Mole) Lithiummetylat (CH_3OLi) eingebracht und unter Mischen oder Zerreiben rasch 4,16 g (0,04 Mole) Bortrimetyloxid $B(OCH_3)_3$ zugefügt. Die Synthese des Sorbentkomplexes wurde in einer hermetischen Kammer (Box) in Argon- oder Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab. Im Anschluß wird das Reaktionsgemisch auf 45 - 47 °C erhitzt. Es wandelt sich dabei in einen festen monolitischen Block, der nach einer Ruhezeit von 1 - 1,5 h beim Schütteln in sehr feine Kristalle von weißer Farbe zerfällt. Die Elementaranalyse ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes $[B(OCH_3)_4]Li$ folgende Werte:
C = 41,97 %, H = 8,35 %. Die theoretischen Werte sind C = 42,25 %, H = 8,45 %.

Eine Teilprobe des Komplexes von 0,5 g (0,0035 Mole) wurde zunächst bei 0,02 Pa im Vakuum gehalten und danach bei 20 - 25 °C unter Normaldruck einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, um die Sauerstoffaufnahme zu ermitteln.
Nach einer Haltezeit von 35 - 40 min wurde die Probe erneut bei 20 - 25 °C einem Vakuum ausgesetzt, um freien gasförmigen und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe (bei einer linearen Aufheizrate von 13 - 15 °C / min bei 230 - 250 °C ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs wurde gaschromatographisch und gravimetrisch bestimmt. Sie betrug 0,225 g (0,007 Mole)O_2, das sind 45 Ma% bezogen auf das Gewicht des Sorbenten.

Beispiel 2. Synthese von Lithiumtetrabutylborat

In einen Glaskolben oder eine Reibschale wurden 1,6 g (0,002 Mole) Lithiumbutylat (C_4H_9OLi) eingebracht und unter Mischen oder Zerreiben rasch 4,6 g (0,002 Mole) Bortributyloxid $B(OC_4H_9)_3$ zugefügt. Die Synthese des Sorbentkomplexes wurde in einer hermetischen Kammer (Box) in Argon- oder Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab. Im Anschluß wird das Reaktionsgemisch auf 42 - 43 °C erhitzt. Es wandelt sich dabei in einen festen monolitischen Block, der nach einer Ruhezeit von 1 - 1,5 h beim Schütteln in sehr feine Kristalle von weißer Farbe zerfällt. Die Elementaranalyse ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes $[B(OC_4H_9)_4]Li$ folgende Werte: C = 62,03 %, H = 11,8 %. Die theoretischen Werte sind C = 61,49 %, H = 11,61 %.

Eine Teilprobe von 0,93 g (0,003 Mole) des Komplexes wurde zunächst bei 0,015 - 0,02 Pa im Vakuum gehalten und danach unter Normaldruck bei 20 - 25 °C einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, um die Sauerstoffaufnahme zu ermitteln. Nach einer Haltezeit von 35 - 40 Minuten wurde die Probe erneut bei 20 - 25 °C einem Vakuum ausgesetzt, um freien und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei linearer Aufheizrate von 13 - 15 °C / min auf 220 °C aufgeheizt. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,192 g (0,006 Mole), das sind 20,64 Ma% bezogen auf das Gewicht des Sorbenten.
Der regenerierte Sorbentkomplex wurde nach der Thermodesorption erneut der Chemosorption mit Sauerstoff unter den oben angegebenen Bedingungen unterworfen.
Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs im zweiten Sorptions-/Desorptions-Zyklus erhöhte sich um 0,048 g (5,15 %) und betrug 25,8 % bezogen auf die Masse des Sorbentkomplexes.

1,25 g (0,004 Mole) des Komplexes $[B(OC_4H_9)_4]Li$ wurden vor seinem Einsatz als Sauerstoffsorbent 1,5 h im Vakuum (0,05 - 0,07 Pa) bei 115 °C gehalten. Nach dieser Prozedur wurde die Probe in einem Kolben auf 20 - 25 °C abgekühlt, der Kolben bis auf Normaldruck mit Sauerstoff gefüllt und unter diesen Bedingungen 40 min belassen. Die Probe wurde daraufhin erneut bei 20 - 25 °C unter Vakuum gehalten, um überschüssigen Sauerstoff und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der auf dem Komplex chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei einer Aufheizrate von 13 - 15 °C/min auf 220 °C desorbiert. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,304 g (0,0095 Mole), das sind 24,32 % bezogen auf die Masse des Sorbentkomplexes. Die thermische Vorbehandlung des Komplexes erhöhte die Sauerstoffchemosorption um 3,67 % im Vergleich zum Sorbentkomplex ohne thermische Probebehandlung.

Beispiel 3. Synthese von Lithiumtetraoktylborat

In einen Glaskolben oder eine Reibschale wurden 1,4 g (0,01 Mole) Lithiumoktylat ($C_8H_{17}OLi$) eingebracht und unter Mischen oder Zerreiben rasch 4,0 g (0,01 Mole) Bortrioktyloxid $B(OC_8H_{17})_3$ zugefügt. Die Synthese des Sorbentkomplexes wurde in einer hermetischen Kammer in Argon- oder Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab. Im Anschluß wird das Reaktionsgemisch auf 35 - 37 °C erhitzt. Es wandelt sich dabei in einen festen monolitischen Block, der nach einer Ruhezeit von 1 - 1,5 h beim Schütteln in sehr feine Kristalle von weißer Farbe zerfällt. Die Elementaranalyse ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes $[B(OC_8H_{17})_4]Li$ folgende Werte: C = 71,23 %, H = 12,15 %. Die theoretischen Werte sind C = 71,91 %, H = 12,73 %.

0,5 g (0,0011 Mole) des Komplexes wurden zunächst bei 0,018 - 0,02 Pa im Vakuum gehalten und danach bei 20 - 25 °C unter Normaldruck einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, um die Sauerstoffaufnahme zu ermitteln.
Nach einer Haltezeit von 40 Minuten wurde die Komplexprobe erneut bei 23 °C im Vakuum gehalten, um freien und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei einer linearen Aufheizrate von 13 - 15 °C /min bei 245 °C ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,07 g (0,0022 Mole), das sind 11,68 Ma% des Gewichtes des Sorbentkomplexes.
Der regenerierte Sorbent wurde nach der Thermodesorption erneut der Chemosorption mit Sauerstoff unter den oben angegebenen Bedingungen unterworfen.
Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs im zweiten Sorptions-/Desorptions-Zyklus erhöhte sich auf 0,023 g (3,87 %) und betrug 15,73 % bezogen auf die Masse des Sorbenten.

0,8 g (0,0015 Mole) des Komplexes $[B(OC_8H_{17})_4]Li$ wurden zunächst vor seinem Einsatz als Sauerstoffsorbent 1,5 h im Vakuum (0,03 - 0,04 Pa) bei 120 °C gehalten. Nach dieser Prozedur wurde die Probe in einem Kolben auf 22 °C abgekühlt, der Kolben bis auf Normaldruck mit Sauerstoff gefüllt und unter diesen Bedingungen 40 min belassen. Danach wurde die Probe erneut bei 22 °C unter Vakuum gehalten, um überschüssigen Sauerstoff und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der auf dem Komplex chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei linearer Aufheizrate von 13 - 15 °C/min bei 246 - 250°C desorbiert. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs wurde gaschromatographisch zu 0,122 g (0,0038 Mole)O_2, das sind 15,25 % bezogen auf das Gewicht des Sorbenten. Die thermische Vorbehandlung des Sorbenten im Vakuum bei 120 °C erhöhte die Sauerstoffchemosorption um 3,4 %.

Beispiel 4. Synthese von Lithium - tert.-Butyl - Tributylborat

In einen Glaskolben oder eine Reibschale wurden 2,0 g (0,025 Mole) tert.- Lithium-Butylat (tert.-C_4H_9Li) eingebracht und unter Mischen oder Zerreiben rasch 5,75 g (0,025 Mole) Bortributyloxid $B(OC_4H_9)_3$ zugefügt. Die Synthese des Sorbentkomplexes wurde in einer hermetischen Kammer in Argon- oder Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab. Im Anschluß wird das Reaktionsgemisch auf 42 °C erhitzt. Es wandelt sich dabei in einen festen monolitischen Block, der nach einer Ruhezeit von 1 - 1,5 h beim Schütteln in sehr feine Kristalle von weißer Farbe zerfällt. Die Elementaranalyse ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes $[tert.\text{-}C_4H_9OB(OC_4H_9)_3]Li$ folgende Werte: C = 61,15 %, H = 11,33 %. Die theoretischen Werte sind C = 61,94 %, H = 11,61 %.
0,992 g (0,0032Mole) des Komplexes wurden zunächst bei 0,018 Pa im Vakuum gehalten und danach unter Normaldruck 40 Minuten bei 23 °C einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt.

Danach wurde die Komplexprobe erneut bei 23 °C im Vakuum gehalten, um freien gasförmigen und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde im Vakuum (0,03 Pa) durch langsames Erhitzen der Probe bei einer linearen Aufheizrate von 13 - 15 °C / min auf 170 °C ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,205 g (0,0064 Mole), das sind 20,67 Ma% bezogen auf das Gewicht des Sorbenten. Der auf diese Weise regenerierte Sorbentkomplex wurde nunmehr erneut der Chemosorption mit Sauerstoff unter den oben angegebenen Bedingungen unterworfen und später nochmals aufgeheizt. Die Menge des im zweiten Sorptions-/Desorptions-Zyklus thermodesorbierten Sauerstoffs erhöhte sich um 0,038 g (3,8 %) und betrug 24,47 % bezogen auf die Masse des eingesetzten Sorbenten.

1,18g (0,0038 Mole) des Komplexes [tert.-$C_4H_9OB(OC_4H_9)_3$]Li, der nach der oben beschriebenen Methode hergestellt wurde, wurde vor seinem Einsatz als Sauerstoffsorbent im Vakuum (0,06 Pa) auf 115 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 1,5 h gehalten. Nach dieser Prozedur wurde die Probe in einem Kolben auf 23 °C abgekühlt, der Kolben bis auf Normaldruck mit Sauerstoff gefüllt und unter diesen Bedingungen 35 min belassen.
Die Probe des Komplexes wurde daraufhin erneut bei 23 °C unter Vakuum gehalten, um überschüssigen Sauerstoff und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der auf dem Komplex chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe im Vakuum (0,03-0,04 Pa) auf 170 °C über eine Zeit von 1,5 h - 2 h ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,298 g (0,0093 Mole), das sind 25,25 % bezogen auf die Masse des Sorbentkomplexes. Die thermische Vorbehandlung des Sorbenten im Vakuum bei 115 °C erhöhte die Sauerstoffchemosorption um 4,58 % im Vergleich zum Versuch ohne thermische Probebehandlung.

Beispiel 5. Synthese von Lithium - tert. - Butyltribenzylborat

In einen Glaskolben oder eine Reibschale wurden 1,2 g (0,15 Mole) Lithium - tert. - Butylat (C_4H_9OLi) eingebracht und unter Mischen oder Zerreiben rasch 5,13 g (0,015 Mole) Bortribenzyloxid $B(OCH_2C_6H_5)_3$ zugefügt. Die Synthese des Sorbentkomplexes wurde in einer hermetischen Kammer in Argon- oder Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab. Das Reaktionsgemisch wird nach der Reaktion der Komponenten auf 46 - 47 °C erhitzt. Es wandelt sich dabei in einen festen monolitischen Block, der nach einer Ruhezeit von 1,5 h beim Schütteln in sehr feine Kristalle von weißer Farbe zerfällt. Die Elementaranalyse ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes
[tert.- $C_4H_9OB(OCH_2C_6H_5)_3$]Li folgende Werte: C = 72,0 %, H = 7,68 %. Die theoretischen Werte sind C = 71,10 %, H = 7,11 %.

Eine Teilprobe des Sorbenten und zwar 0,844 g (0,002 Mole) wurden bei 0,027 Pa im Vakuum gehalten und danach 45 Minuten bei 22 °C unter Normaldruck in einer Sauerstoffatmosphäre belassen.
Nach der Sauerstoffaufnahme wurde die Sorbentprobe erneut bei 22 °C im Vakuum gehalten, um freien gasförmigen und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei einer linearen Aufheizrate von 13 - 15 °C / min auf 240 °C ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,168g (0,0058 Mole), das sind 22,04 Ma% bezogen auf den Sorbentkomplex. Die Menge des chemosorbierten Sauerstoffs auf dem Sorbentkomplex wurde gaschromatographisch bestimmt.
Der regenerierte Sorbentkomplex wurde nach der Thermodesorption erneut der Chemo-

sorption mit Sauerstoff unter den oben angegebenen Bedingungen unterworfen.
Im zweiten Sorptions-/Desporptions-Zyklus wurde keine Erhöhung der thermodesorbierten Sauerstoffmenge beobachtet.

Beispiel 6. Synthese von Lithium - tert.- Butyltribenzylbor

In einen Glas- oder Porzellanreaktor, welcher in einer hermetischen Kammer installiert war, wurden 5,68 g (0,02 Mole) Tribenzylbor $B(CH_2C_6H_5)_3$ eingebracht und dazu gleichzeitig bei ständiger Durchmischung über eine Dosiereinrichtung in kleinen Chargen 1,28 g (0,02 Mole) tert.-Butyllithium (C_4H_9Li) zugegeben. Die Reaktion wurde unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion erfolgte unter Wärmeentwicklung. Die Temperatur in der Reaktionszone wurde über die Dosiergeschwindigkeit oder durch Kühlung des Reaktors bei 18 - 20 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch im Reaktor verwandelte sich allmählich in einen festen Block, welcher nach zweistündigem Stehen beim Schütteln in kleine Kristalle weißer Farbe zerfiel. Die Elementaranalyse ergab ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes [tert. - $C_4H_9B(CH_2C_6H_5)_3$]Li folgende Werte: C = 85,70 %, H = 7,98 %. Die theoretischen Werte sind C = 86,21 %, H = 8,62 %.

Eine Teilprobe des Komplexes und zwar 0,696 g (0,002 Mole) wurden bei 0,03 Pa einem Vakuum ausgesetzt und danach 45 Minuten bei 23 °C unter Normaldruck in einer Sauerstoffatmosphäre gehalten.
Nach der Sauerstoffaufnahme wurde die Komplexprobe erneut bei 23 °C im Vakuum gehalten, um freien gasförmigen und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei einer linearen Aufheizrate von 13 - 15 °C / min im Vakuum (0,02 Pa) auf 150 °C ausgetrieben. Die Menge des dabei thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,16 g (0,05 Mole), das sind 23,0 Ma% bezogen auf die Masse des Sorbenten. Die Menge des chemosorbierten Sauerstoffs auf dem Sorbentkomplex wurde gaschromatographisch bestimmt.
Der auf die beschriebene Art und Weise regenerierte Sorbentkomplex wurde danach einer zweiten Chemosorptionsstufe mit Sauerstoff unter den oben beschriebenen Bedingungen unterzogen. Im zweiten Desorptionszyklus wurde keine Erhöhung des thermodesorbierten Sauerstoffs beobachtet. Der Sorbentkomplex wurde entweder im Vakuum oder unter Argon aufbewahrt.

Beispiel 7. Synthese von Lithiumtetraoktylbor

In einen Glas- oder Porzellanreaktor, welcher in einer hermetischen Kammer installiert war, wurden 5,25 g (0,015 Mole) Trioktylbor $B(C_8H_{17})_3$ eingebracht und unter Rühren über eine Dosiervorrichtung in kleinen Chargen 1,8 g (0,015 Mole) Lithiumoktyl ($C_8H_{17}Li$) zudosiert. Die Reaktion erfolgte unter Wärmeentwicklung. Die Temperatur in der Reaktionszone wurde über die Dosiergeschwindigkeit oder durch Kühlung des Reaktors bei 18 - 20 °C gehalten. Die Synthese des Sorbentkomplexes wurde in Argonatmosphäre durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wandelte sich allmählich in einen festen Block, welcher nach zweistündigem Stehen beim Schütteln in kleine Kristalle weißer Farbe zerfiel. Die Elementaranalyse ergab ergab für den C- und H-Gehalt des Komplexes $[B(C_8H_{17})_4]Li$ folgende Werte:
C = 82,31 %, H = 14,98 %. Die theoretischen Werte sind C = 81,70 %, H = 14,47 %.

Eine Teilprobe des Komplexes und zwar 0,47 g (0,001 Mole) wurden bei 0,03 Pa im Vakuum gehalten und danach 45 Minuten bei 20 - 22 °C in einer Sauerstoffatmosphäre unter Normaldruck gehalten.

Nach der Sauerstoffaufnahme wurde die Sorbentprobe erneut bei 20 - 22 °C im Vakuum belassen, um freien gasförmigen und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde durch langsames Erhitzen der Probe bei einer linearen Aufheizrate von 13 - 15 °C / min im Vakuum (0,02Pa) auf 150 °C ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs betrug 0,064 g (0,02 Mole), das sind 13,62 Ma%. bezogen auf die Masse des Sorbentkomplexes. Der regenerierte Sorbentkomplex wurde nach der Thermodesorption erneut der Chemosorption mit Sauerstoff unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs erhöhte sich im zweiten Sorptions-/Desorptionszyklus um 0,06 g (1,08 %) und betrug 14,7 % von der Masse des Sorbentkomplexes.

Beispiel 8. Synthese von Lithium- Bortetrafluorid

Der Komplex $[BF_4]Li$ ist ein Handelsprodukt und wurde ohne weitere Vorbehandlung für die Sauerstoffsorption eingesetzt. Eine Probe des Komplexes in einer Menge von 0,376 g (0,004 Mole) wurde zunächst unter Vakuum gehalten (0,025 Pa) und danach unter Normaldruck bei 22 °C 45 min lang einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Danach wurde der Komplex erneut unter Vakuum gehalten, um freien gasförmigen Sauerstoff und physikalisch adsorbierten Sauerstoff zu entfernen. Der chemosorbierte Sauerstoff wurde dann durch langsames Erhitzen der Probe auf 240 °C bei einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von 13 - 15 °C / min im Verlaufe von 1,5 h ausgeheizt. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs wurde gaschromatographisch bestimmt und betrug 0,256 g (0,08 Mole), das sind 68,1% von der Masse des Sorbentkomplexes.

Der regenerierte Sorbentkomplex wurde nach der Thermodesorption erneut einer Sauerstoffchemosorption unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgesetzt. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs veränderte sich sich im zweiten Sorptions-/Desorptionzyklus nicht.

Beispiel 9. Einsatz von Lithiumtetrabutylborat zur Beseitigung von Sauerstoff aus Argon

Am Beispiel des Komplexes $[B(OC_4H_9)_4]Li$ wurde die Eignung der Sorbenten zur Beseitigung von Sauerstoff aus Argon unter dynamischen Bedingungen erprobt. Hierfür wurden 0,31 g (0,001 Mole) des Komplexes auf einen Filter aufgebracht, durch den über einen Zeitraum von 2 - 2,5 h Argon mit einem Sauerstoffgehalt von 0,2 Ma% strömte. Der auf dem Komplex sorbierte Sauerstoff wurde durch Erhitzen des Sorbenten auf 150 °C ausgetrieben. Die Menge des thermodesorbierten Sauerstoffs wurde gravimetrisch zu 0,019 g (0,0006 Mole Sauerstoff) bestimmt, das sind 6 % bezogen auf die Masse des Sorbentkomplexes.

Nach der Thermoregeneration wurde der Sorbentkomplex erneut auf seine Sorptionswirkungen für Sauerstoff bei der Filtration von sauerstoffhaltigem Argon unter den oben genannten Bedingungen getestet.

Der sorbierte Sauerstoff wurde durch Erhitzen des Sorbenten auf 150 °C ausgetrieben und gravimetrisch zu 0,0248 g (0,0008 Mole Sauerstoff) bestimmt, das sind 8 % der Masse des Sorbentkomplexes. Das gefilterte Argon enthielt keinerlei gaschromatographisch nachweisbare Sauerstoffspuren mehr.

Patentansprüche

1. Sorbenten für Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß als solche lithium- und borhaltige Komplexe der allgemeinen Formeln $Li[B(OX)_4]$ (Lithiumborate) und/oder $Li[BX_4]$ (Lithiumborane) eingesetzt werden, wobei X - n- und/oder iso-Alkyl- sowie Arylgruppen sein können..

2. Sorbenten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die C-Zahl der Alkylsubstituenten 1 - 8 beträgt.

3. Sorbenten gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithiumborat- und Lithiumborankomplexe als Gemische untereinander oder als Gemische von verschiedenen individuellen Lithiumalkylboraten und/oder Lithiumalkylboranen mit beliebigen Alkylsubstituenten und/oder Arylsubstituenten eingesetzt werden.

4. Sorbenten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Koordinationskomplex $LiBF_4$ verwendet wird.

5. Sorbenten gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß $LiBF_4$ als individuelle Verbindung oder im Gemisch mit Komplexen des Typs $Li[B(OX)_4]$ und/oder $Li[BX_4]$ in beliebiger Gemischzusammensetzung eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Lithiumborat- und Lithiumborankomplexen, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung der Lithiumborate ($Li[B(OX)_4]$) als Ausgangssubstanzen Trialkylborat ($B(OX)_3$) und Lithiumalkoholat (LiOX) und für die Herstellung der Lithiumborane ($Li[BX_4]$) als Ausgangssubstanzen Trialkylbor (BX_3) und Alkyllithium (LiX) bei Temperaturen < 50 °C unter Inertgasatmosphäre in einer Festphasenreaktion umgesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Sorbenten gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithiumborat- und die Lithiumborankomplexe nach der Synthese und vor ihrem Einsatz als Sorbent 1 - 1,5 h bei Temperaturen < 120 °C im Vakuum von 80 - 0,03 Pa erhitzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/DE 96/01414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/46 B01D53/02 C07F1/02 C07F5/02 B01J20/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D C07F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,L	DE 195 28 784 C (INST NEUWERTWIRTSCHAFT GMBH) 29 August 1996 see the whole document ---	1-5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9114 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 91-097724 XP002021098 & JP 03 040 995 A (TOKUYAMA SODA KK) , 21 February 1991 see abstract --- -/--	6

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 December 1996	2 0. 12. 96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Eijkenboom, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/DE 96/01414

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8325 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 83-59833K XP002021099 & JP 58 079 590 A (KURITA WATER IND KK) , 13 May 1983 see abstract	1
A	US 4 512 960 A (SZWARC RAPHAEL) 23 April 1985 see claims 1-11	1
A	EP 0 428 898 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29 May 1991 see page 3, line 25 - page 4, line 38; claims 1-8; example 6	1
A	EP 0 283 961 A (ADVANCED TECH MATERIALS) 28 September 1988 see page 9, line 28 - line 29; claims 1-35	1,2
A	US 4 603 148 A (TOM GLENN M) 29 July 1986 see column 5, line 12 - line 20; claims 1-12	1,2

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCI/DE 96/01414

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-C-19528784	29-08-96	NONE		
US-A-4512960	23-04-85	NONE		
EP-A-0428898	29-05-91	JP-A-	3137934	12-06-91
		US-A-	5102673	07-04-92
EP-A-0283961	28-09-88	US-A-	4761395	02-08-88
		DE-D-	3854793	01-02-96
		DE-T-	3854793	18-07-96
		EP-A-	0521849	13-01-93
		JP-C-	1846411	07-06-94
		JP-A-	63303805	12-12-88
		WO-A-	9115868	17-10-91
		US-A-	4781900	01-11-88
		US-A-	4983363	08-01-91
		US-A-	4950419	21-08-90
		US-A-	5037624	06-08-91
		US-A-	5015411	14-05-91
		US-A-	5151395	29-09-92
US-A-4603148	29-07-86	CA-A-	1266741	13-03-90
		EP-A-	0179969	07-05-86
		JP-B-	6076452	28-09-94
		JP-A-	61089209	07-05-86
		US-A-	4604270	05-08-86
		CA-A-	1228190	13-10-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D53/46 B01D53/02 C07F1/02 C07F5/02 B01J20/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D C07F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E,L	DE 195 28 784 C (INST NEUWERTWIRTSCHAFT GMBH) 29.August 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9114 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 91-097724 XP002021098 & JP 03 040 995 A (TOKUYAMA SODA KK) , 21.Februar 1991 siehe Zusammenfassung --- -/--	6

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13.Dezember 1996	20. 12. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Eijkenboom, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01414

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8325 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 83-59833K XP002021099 & JP 58 079 590 A (KURITA WATER IND KK) , 13.Mai 1983 siehe Zusammenfassung	1
A	US 4 512 960 A (SZWARC RAPHAEL) 23.April 1985 siehe Ansprüche 1-11	1
A	EP 0 428 898 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29.Mai 1991 siehe Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 38; Ansprüche 1-8; Beispiel 6	1
A	EP 0 283 961 A (ADVANCED TECH MATERIALS) 28.September 1988 siehe Seite 9, Zeile 28 - Zeile 29; Ansprüche 1-35	1,2
A	US 4 603 148 A (TOM GLENN M) 29.Juli 1986 siehe Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 20; Ansprüche 1-12	1,2

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-C-19528784	29-08-96	KEINE		
US-A-4512960	23-04-85	KEINE		
EP-A-0428898	29-05-91	JP-A-	3137934	12-06-91
		US-A-	5102673	07-04-92
EP-A-0283961	28-09-88	US-A-	4761395	02-08-88
		DE-D-	3854793	01-02-96
		DE-T-	3854793	18-07-96
		EP-A-	0521849	13-01-93
		JP-C-	1846411	07-06-94
		JP-A-	63303805	12-12-88
		WO-A-	9115868	17-10-91
		US-A-	4781900	01-11-88
		US-A-	4983363	08-01-91
		US-A-	4950419	21-08-90
		US-A-	5037624	06-08-91
		US-A-	5015411	14-05-91
		US-A-	5151395	29-09-92
US-A-4603148	29-07-86	CA-A-	1266741	13-03-90
		EP-A-	0179969	07-05-86
		JP-B-	6076452	28-09-94
		JP-A-	61089209	07-05-86
		US-A-	4604270	05-08-86
		CA-A-	1228190	13-10-87